

539,913

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Dezember 2004 (23.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/110953 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 35/491**,
H01G 4/12, H01L 41/187

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/000775

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. April 2004 (14.04.2004)

(25) Elnreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 26 041.2 10. Juni 2003 (10.06.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **ROBERT BOSCH GMBH** [DE/DE]; Postfach 30 02
20, 70442 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HAMMER-ALT-
MANN, Marianne** [DE/DE]; Haendelstr. 30, 69469
Weinheim (DE). **KUEHLEIN, Marc** [DE/DE];
Jakob-Bleyer-Str. 16, 70839 Gerlingen (DE).
VOFRUTHE, Karolin [DE/DE]; Am Schulterbusch
5, 40629 Duesseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF PZT-BASED CERAMICS HAVING A LOW SINTERING TEMPERATURE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PZT-BASIERTEN KERAMIKEN MIT NIEDRIGER SINTER-
TEMPERATUR

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of a piezoelectric ceramic material, based on PZT, which sinters
at a low temperature. The ions which are to be used as initial compounds are used as powdery oxide and/or powdery carbonates,
are mixed together and are then calcinated to form the piezoelectric ceramic material. The lithium mixture in ionic form is added in
amounts ranging from 0.01 to 0.1 wt. % in relation to the weight of the PZT ceramic after calcination of the initial compounds.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines niedrig sinternden piezoelektrischen keramischen Materials
auf PZT-Basis vorgestellt, wobei als Ausgangsverbindungen die einzusetzenden Ionen als pulverförmige Oxide und/oder pulver-
förmige Carbonate eingesetzt, miteinander vermischt und dann zu dem piezoelektrischen keramischen Material kalzinieren werden.
Nach dem Kalzinieren der Ausgangsverbindungen wird dem Gemisch Lithium in ionischer Form in einer Menge im Bereich von
0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der PZT-Keramik, zugegeben.

WO 2004/110953 A1

5

Verfahren zur Herstellung von PZT-basierten Keramiken mit niedriger Sintertemperatur

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von PZT-basierten Keramiken mit niedriger Sintertemperatur nach dem Oberbegriff des unabhängigen Anspruchs.

Stand der Technik

15

Keramische, insbesondere piezokeramische Bauelemente umfassen mehrere, insbesondere viele Schichten (Vielschicht- oder Mehrlagenbauelemente), sie sind beispielsweise als Aktoren in Piezostapeln (Piezostacks) nutzbar, indem durch Spannungsansteuerung eine trägheitsarme mechanische Auslenkung vergleichsweise hoher Kraft erreicht wird, oder als

20

Biegeelement einsetzbar, indem die Spannungsansteuerung eine hohe mechanische Auslenkung geringerer Kraft hervorruft, oder sie gestatten die Erzeugung hoher elektrischer Spannungen beziehungsweise dienen in entsprechenden Vorrichtungen der Detektion mechanischer oder der Erzeugung akustischer Schwingungen.

25

Bisherige technische Lösungen basieren vorwiegend auf Keramikmassen vom Strukturtyp der Perowskite der allgemeinen Formel ABO_3 , wobei die piezoelektrischen Eigenschaften im ferroelektrischen Zustand zum Tragen kommen. Als besonders vorteilhaft haben sich durch bestimmte Zusätze modifizierte Bleizirkonattitanat-Keramiken, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT), erwiesen. Zwischen den nach typischen Verfahren der Keramik-Folientechnologie

30

hergestellten Keramiksichten befinden sich mittels Siebdruck aufgetragene Edelmetall-Innenelektroden. Piezoelektrische Keramiken auf PZT-Basis weisen bei Verwendung geeigneter Additive oder Dotierungen sehr gute Eigenschaftskombinationen, wie eine hohe Temperaturbeständigkeit, eine hohe piezoelektrische Ladungskonstante, eine hohe Curie-Temperatur, eine niedrige Dielektrizitätskonstante und eine niedrige Koerzitivfeldstärke auf.

35

5 PZT-basierte piezoelektrische Keramiken werden beispielsweise zusammen mit Elektrodenpastenschichten auf Basis von Kupfer oder Ag/Pd in einem Cofiring-Prozess zu einem elektromechanischen Mehrlagenbauteil gesintert. Sollen für den Aufbau solcher Mehrlagenbauteile Ag/Pd-Gemische mit einem Silbergehalt von deutlich über 70 Massenprozent oder sogar Innenelektroden aus reinem Silber verwendet werden, die billiger
10 sind als Materialien auf Platinbasis bzw. Innenelektroden mit höherem Palladiumanteil, so ist eine niedrigere Sintertemperatur erwünscht, weil reine Silber-Innenelektroden einen relativ niedrigen Schmelzpunkt von ca. 960°C aufweisen.

Es sind bereits niedrig sinternde PZT-Zusammensetzungen bekannt, beispielsweise ternäre
15 Systeme basierend auf Zr, Nb und Ti (PZ-PN-PT). Diese Zusammensetzungen weisen oft einen hohen PbO-Überschuß als Sinterhilfsmittel auf, was den Nachteil hat, dass sie in der Anwendung als Piezo-Multilayer-Aktoren mit Innenelektroden beispielsweise aus Ag, AgPd oder Kupfer massiv wechselwirken. Ein hoher PbO-Überschuß wirkt sich generell nachteilig aus, weil die Tendenz besteht, dass sich niedrig schmelzende Metall (Ag, Pd, Cu)-Pb-
20 Legierungen bilden. Im Extremfall laufen die Innenelektroden aus oder schmelzen an. Prinzipiell wird auch bei ternären Systemen oder auch bei komplex dotierten (bzgl. Gehalt und Anzahl der Dotierstoffe) binären Systemen eine Wechselwirkung zwischen PZT-Keramik und Innenelektrodenmaterial beobachtet. Ein hoher PbO-Überschuß in Kombination mit ternären oder komplex dotierten binären Systemen ist deshalb als besonders kritisch
25 einzustufen.

Es sind weiterhin Sinterhilfsmittel zur Erniedrigung der Sintertemperatur bekannt, beispielsweise Zugaben von Barium in Form von $\text{Ba}(\text{Cu}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{O}_3$, Vanadium in Form von V_2O_5 oder Gläser, die Bor, Wismut und Cadmium (BBC) enthalten. Es sind auch bereits
30 Zugaben von Lithium in Form von Li_2CO_3 oder LiNO_3 bekannt, jedoch konnte bisher nicht der gewünschte Effekt der Erniedrigung der Sintertemperatur unter Beibehaltung oder sogar Verbesserung der elektromechanischen Eigenschaften erreicht werden. Es stellte sich eher das Gegenteil heraus, nämlich eine Verschlechterung der Eigenschaften im Vergleich zu PZT-Keramiken ohne Zusatz von Sinterhilfsmitteln. Ein Grund dafür ist, dass sowohl die Quantität
35 der Sinterhilfsmittel als auch die Art der Zugabe exakt auf die spezifische PZT-Zusammensetzung abgestimmt sein muss.

5 Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass die Herstellung einer niedrig sinternden PZT-basierten Piezokeramik mit im Vergleich zu herkömmlichen Keramiken dieser Art vergleichbaren beziehungsweise verbesserten elektromagnetischen Eigenschaften möglich ist.

Weiterhin ist vorteilhaft, dass mit den erfindungsgemäß hergestellten Keramiken Mehrlagenbauteile mit reinen Ag-Innenelektroden aufgebaut werden können.

15 Des weiteren lassen sich auch Mehrlagenbauteile mit Standard-Innenelektroden basierend auf AgPd-Legierungen, Cu oder dergleichen schneller und kostengünstiger sintern bzw. herstellen.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

So ist bspw. vorteilhaft, wenn als PZT-Basismaterialien solche Zusammensetzungen verwendet werden, die mit Seltenerdmetallen, insbesondere La oder Nb einfach dotiert sind.

25 Zusätzliche Vorteile ergeben sich durch die Verwendung solcher Zusammensetzungen, die mit Kombinationen von Elementen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, La, Nb, Fe und Cu, dotiert sind.

30 Ausführungsbeispiele

Es wurde gefunden, dass durch eine gezielte Zugabe von Lithium in ionischer Form im Bereich von 0,01 bis 0,1 Gew.-% bei speziellen PZT-Zusammensetzungen, beispielsweise den in der WO 02/055450 A1 vorgeschlagenen, die Sintertemperatur der PZT-Keramik um mindestens 100°C (von beispielsweise 1000°C auf 900°C) erniedrigt werden kann, wobei gleichzeitig die elektromechanischen Eigenschaften relativ zu vergleichbaren PZT-Keramiken

- 5 ohne eine solche Zugabe erhalten bleiben oder sogar verbessert werden. Die Menge der Zugabe hängt ab vom PbO-Überschußanteil und von der Wahl der Dotierstoffverhältnisse und somit vom Bleileerstellenhaushalt.

Vorzugsweise werden PZT-basierte Piezokeramiken mit einer Sintertemperatur von ungefähr
10 900°C zur Herstellung von Multilayer-Aktoren für Kraftstoffeinspritzsysteme mit im Vergleich zum Stand der Technik vergleichbaren oder sogar verbesserten elektromechanischen Eigenschaften wie beispielsweise hohen Dehnungen und niedrigen Dielektrizitätskonstanten erhalten.

- 15 Somit eröffnet sich z.B. die Möglichkeit, Aktoren mit hoher Dehnung und weiteren günstigen elektromechanischen Eigenschaften herzustellen, die reine Ag-Innenelektroden mit einem relativ niedrigen Schmelzpunkt von ca. 960°C aufweisen. Aktoren mit reinen Ag-Innenelektroden haben den Vorteil, dass sie in Luft gesintert werden können und somit ein höherer Prozessaufwand vermieden werden kann.

20

Weiterhin lassen sich damit auch Aktoren mit Standard-Innenelektroden basierend auf AgPd-Legierungen, Cu oder dergleichen bei entsprechend niedrigen Temperaturen und somit schneller und kostengünstiger sintern und herstellen.

- 25 PZT-Keramiken werden standardgemäß aus den Ausgangskomponenten ZrO₂, PbO, TiO₂ unter definierter Zugabe von Dotierstoffen zur genauen Einstellung der Materialeigenschaften nach dem bekannten Mixed Oxide- oder dem Precursor-Verfahren hergestellt. Beim Mixed Oxide-Verfahren werden zunächst alle in das herzustellende piezoelektrische keramische Element einzusetzenden Ionen als pulverförmige Oxide und/oder pulverförmige Carbonate
30 eingesetzt, miteinander vermischt und dann zu dem piezoelektrischen keramischen Material kalziniert. Die einzusetzenden Mengen der jeweiligen Oxide bzw. Carbonate ergeben sich dabei aus der zu erhaltenden Zusammensetzung des piezoelektrischen keramischen Materials. Beim Precursor- oder Columbit-Verfahren wird dagegen zunächst pulverförmiges Zirkoniumdioxid und pulverförmiges Titandioxid zu $Zr_yTi_{1-y}O_2$ mit $0,5 < y < 0,55$ (Angabe in
35 Mol) kalziniert, dieses im Weiteren als Precursor dienende Pulver dann mit pulverförmigen Oxiden und/oder pulverförmigen Carbonaten der weiteren Ionen vermischt, und diese

- 5 Pulvermischung dann zu dem piezoelektrischen keramischen Material in Form eines homogenen PZT-Mischkristalls kalziniert.

- Durch eine geringe Zugabe von Lithium in ionischer Form kann die Sintertemperatur des erhaltenen keramischen Materials unter Beibehaltung oder Verbesserung der
10 elektromagnetischen Eigenschaften um mindestens ca. 100°C von beispielsweise 1000°C auf 900°C erniedrigt werden.

- Es hat sich herausgestellt, dass bei einfach dotierten PZT-Zusammensetzungen, d.h., im Gegensatz zu komplex, also mit mehreren Dotierstoffen dotierten Zusammensetzungen, mit
15 Seltenerdmetallen wie La oder Nd eine Erniedrigung der Sintertemperatur um mindestens ca. 100°C erfolgt. Es wird bei diesen Zusammensetzungen zwar keine Verbesserung der elektromechanischen Eigenschaften, insbesondere keine Erhöhung der Dehnung oder der damit verknüpften piezoelektrischen Konstante d_{33} erreicht, es tritt jedoch auch keine Verschlechterung dieser Eigenschaften ein.

20

- Es hat sich weiterhin herausgestellt, dass bei PZT-Zusammensetzungen, die mit Kombinationen der Elemente Ca, La, Nb, Fe, Cu dotiert worden sind, nicht nur eine Erniedrigung der Sintertemperatur um mindestens 100°C erfolgt, sondern sich auch eine signifikante Verbesserung der elektromechanischen Eigenschaften einstellt. Die
25 Dehnungswerte, die beispielsweise bei einem angelegten elektrischen Feld von 2 kV/mm gemessen werden, steigen in einer Größenordnung von bis zu 25%, wie aus der folgenden Tabelle zu entnehmen ist.

5

PZT-Material	Sintertemperatur	Koerzitivfeld- stärke [kV/mm]	Dehnung in ‰ (nach Polarisierung) @ 2kV/mm
Nd-dotiertes PZT	1000°C	1,20	1,07
Nd-dotiertes PZT + 0,05 Gew.-% Li-Zugabe	900°C	1,00	1,01
PZT mit RB-Dotierung	950°C	1,35	1,14
PZT mit RB-Dotierung + 0,02 Gew.-% Li-Zugabe	900°C	1,11	1,39
PZT mit RB-Dotierung + 0,05 Gew.-% Li-Zugabe	900°C	0,97	1,40

RB-Dotierung: Dotierung wie in WO 02/055450

- 10 Neben der Menge an zuzugebendem Lithium, die vorzugsweise in einem Bereich von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der PZT-Keramik, liegt, ist auch die Art und Weise der Zugaben entscheidend. So kann beispielsweise die Sintertemperatur nicht erniedrigt werden, wenn die Zugabe schon beim Homogenisieren der Ausgangsstoffe erfolgt.
- 15 Es hat sich nämlich gezeigt, dass es besonders vorteilhaft ist, die Zugabe der Lithiumverbindung nach dem Kalzinieren der Ausgangskomponenten durchzuführen, um den erfindungsgemäßen Effekt zu erzielen. Erfolgt die Zugabe vor dem Kalzinieren, stellt sich zwar unter Umständen eine Eigenschaftsverbesserung, nicht aber der Effekt der Erniedrigung der Sintertemperatur ein. Es wurde beobachtet, dass bei der Zugabe vor dem Kalzinieren die
- 20 elektromagnetischen Eigenschaften verbessert wurden, nicht aber die Sintertemperatur erniedrigt werden konnte. Dies ließe sich damit erklären, dass die relativ leicht flüchtigen Lithiumverbindungen während des Kalzinierens unkontrolliert abdampfen und damit nicht mehr in ausreichender Menge zur Bildung einer niedrig schmelzenden Flüssigphase zur

- 5 Verfügung stehen. Während des Sinterprozesses bewirkt die zugegebene Lithiumverbindung nämlich in Verbindung mit dem vorhandenen PbO-Überschuß die Bildung einer solchen niedrig schmelzenden Flüssigphase. Infolge dessen wird das Stadium der Frühverdichtung der Keramik und somit der gesamte Sinterverlauf zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben.
- 10 Durch die geringe Menge an zugegebener Lithiumverbindung kann außerdem eine negative Wechselwirkung des Sinterhilfsmittels mit der PZT-Keramik und dem Elektrodenmaterial minimiert werden, der positive Effekt als Sinterhilfsmittel stellt sich aber trotzdem ein. Darüber hinaus scheinen sich die geringen Menge an Li^+ in die Kristallstruktur des PZT einzubauen und dabei den Bleileerstellenhaushalt des Systems derart zu beeinflussen, dass das
- 15 Kornwachstum gefördert wird und somit eine Dehnungsverbesserung erzielt werden kann.

- Welchen zusätzlichen Einfluss eine vermutlich vorhandene Korngrenzenphase hat, konnte bis dato noch nicht geklärt werden. Aufgrund der Tatsache, dass Lithiumverbindungen bei diesen Temperaturen (ca. 900°C) leicht abdampfen, sollte der Anteil an sonst kritischer
- 20 Sekundärphase relativ gering sein.

3 Möglichkeiten sind denkbar:

- a) Lithium baut sich in die PZT-Struktur ein (A- oder B-Platz) – dies wirkt härtend, da es als Akzeptor wirkt.
- 25 b) Lithium setzt sich an die Korngrenzen – dies führt dazu, dass die Eigenschaften schlechter werden.
- c) Lithium dampft ab – dies ist gut, solange noch genügend Lithium vorhanden ist, um das Sintern positiv zu beeinflussen.
- 30 Eine zu hohe Lithium-Zugabe, d.h., ab ungefähr 0,1 Gew.-%, führt zu einer Verschlechterung der elektromagnetischen Eigenschaften. Die gemessenen d_{33} -Werte liegen bei Zugabe von jeweils 1 Gew.-% Lithium in Form von Li_2CO_3 bei relativ niedrigen 286 pC/N (picoCoulomb/Newton) für eine relativ hohe Sintertemperatur von 950°C , bzw. 352 pC/N bei einer noch höheren Sintertemperatur von 1050°C .

- 5 Als besonders vorteilhaft hat sich eine Zugabe von Lithium in Form von Salzen wie bspw. Li_2CO_3 oder LiNO_3 herausgestellt. Vorstellbar als Sinterhilfsmittel sind auch andere Elemente aus der Gruppe der Erdalkalimetalle, beispielsweise Na oder K, die ebenfalls als Carbonate oder Nitrate zugegeben werden.

5

10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines niedrig sinternden piezoelektrischen keramischen Materials auf PZT-Basis, wobei als Ausgangsverbindungen die einzusetzenden Ionen als pulverförmige Oxide und/oder pulverförmige Carbonate eingesetzt, miteinander vermischt und dann zu dem piezoelektrischen keramischen Material kalziniert werden, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Kalzinieren der Ausgangsverbindungen dem Gemisch Lithium in ionischer Form in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der PZT-Keramik, zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium in Form von Li_2CO_3 oder LiNO_3 zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als PZT-Basismaterialien PZT-Zusammensetzungen eingesetzt werden, die mit Seltenerdmetallen, insbesondere La oder Nb einfach dotiert sind.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als PZT-Basismaterialien PZT-Zusammensetzungen eingesetzt werden, die mit Kombinationen von Elementen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, La, Nb, Fe und Cu, dotiert sind.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein niedrig sinterndes piezoelektrisches keramisches Material mit signifikant erhöhten Dehnungswerten im Vergleich zu lithiumfreien Materialien erhalten wird.

35

- 5 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Sinterungstemperaturen im Bereich von 850°C bis 950°C, vorzugsweise bei 900°C liegen.
7. Verwendung von niedrig sinternden piezoelektrischen keramischen Materials auf PZT-Basis nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Piezovielschichtaktoren mit
10 Innenelektroden aus reinem Silber.
8. Verwendung von Piezovielschichtaktoren nach Anspruch 7 als Multilayeraktoren in Kraftfahrzeugeinspritzsystemen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/000775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C04B35/491 H01G4/12 H01L41/187

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C04B H01G H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 993 895 A (HACKENBERGER WESLEY ET AL) 30 November 1999 (1999-11-30) claim 1 table 1 column 3, line 44 - column 3, line 50 column 5, line 42 - column 5, line 48 column 5, line 63 - column 6, line 3	1-6
Y		7,8
Y	WO 02/055450 A (BOSCH GMBH ROBERT ; KUEHLEIN MARC (DE); BOEDER HORST (DE); HAMMER MARI) 18 July 2002 (2002-07-18) cited in the application the whole document	7,8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August 2004

Date of mailing of the international search report

03/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sala, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/000775

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5993895	A	30-11-1999	AU 9692398 A	03-05-1999
			EP 1015133 A1	05-07-2000
			JP 2001506064 T	08-05-2001
			WO 9919082 A1	22-04-1999
<hr/>				
WO 02055450	A	18-07-2002	DE 10101188 A1	01-08-2002
			WO 02055450 A1	18-07-2002
			EP 1362020 A1	19-11-2003
			JP 2004517024 T	10-06-2004
			US 2003168624 A1	11-09-2003
<hr/>				

INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/000775

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B35/491 H01G4/12 H01L41/187

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C04B H01G H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 993 895 A (HACKENBERGER WESLEY ET AL) 30. November 1999 (1999-11-30) Anspruch 1 Tabelle 1 Spalte 3, Zeile 44 - Spalte 3, Zeile 50 Spalte 5, Zeile 42 - Spalte 5, Zeile 48 Spalte 5, Zeile 63 - Spalte 6, Zeile 3	1-6
Y		7,8
Y	WO 02/055450 A (BOSCH GMBH ROBERT ; KUEHLEIN MARC (DE); BOEDER HORST (DE); HAMMER MARI) 18. Juli 2002 (2002-07-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	7,8

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. August 2004

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

03/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Sala, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/000775

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5993895	A	30-11-1999	AU 9692398 A 03-05-1999
		EP 1015133 A1 05-07-2000	
		JP 2001506064 T 08-05-2001	
		WO 9919082 A1 22-04-1999	
WO 02055450	A	18-07-2002	DE 10101188 A1 01-08-2002
		WO 02055450 A1 18-07-2002	
		EP 1362020 A1 19-11-2003	
		JP 2004517024 T 10-06-2004	
		US 2003168624 A1 11-09-2003	